

 [my account](#) [learning center](#) [patent cart](#) [document cart](#)

home | research | [patents](#) | [alerts](#) | [documents](#)

**Format Examples****US Patent**

US6024053 or 6024053

**US Design Patent**

D0318249

**US Plant Patents**

PP8901

**US Reissue**

RE35312

**US SIR**

H1523

**US Patent Applications**

20020012233

**World Patents**

WO04001234 or WO2004012345

**European**

EP1067252

**Great Britain**

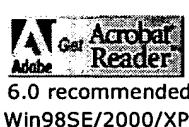
GB2018332

**German**

DE29980239

**Nerac Document Number (NDN)**

certain NDN numbers can be used for patents

[view examples](#)**Patent Ordering**[help](#)**Enter Patent Type and Number:**  optional reference note 

Add patent to cart automatically. If you uncheck this box then you must *click on* Publication number and view abstract to Add to Cart.

**38 Patent(s) in Cart****Patent Abstract** Already in cart

**GER 1992-10-08 04111186 VERFAHREN ZUM  
PHOSPHATIEREN VON METALLOBERFLAECHEN**

**INVENTOR-** SEIDEL REINHARD DR DE**APPLICANT-** HENKEL KGAA DE**PATENT NUMBER-** 04111186/DE-A1**PATENT APPLICATION NUMBER-** 04111186**DATE FILED-** 1991-04-06**DOCUMENT TYPE-** A1, DOCUMENT LAID OPEN (FIRST PUBLICATION)**PUBLICATION DATE-** 1992-10-08**INTERNATIONAL PATENT CLASS-** C25D01136; C25D01136**PATENT APPLICATION PRIORITY-** 4111186, A**PRIORITY COUNTRY CODE-** DE, Germany, Ged. Rep. of**PRIORITY DATE-** 1991-04-06**FILING LANGUAGE-** German**LANGUAGE-** German NDN- 203-0279-1249-2

A process is disclosed for phosphatizing metallic surfaces, in particular electrolytically or hot dip galvanized steel band surfaces, by dip or spray processing the metallic surfaces with acid, aqueous phosphatizing solutions, whereas the workpieces are cathodically treated at the same time with direct current.

**EXEMPLARY CLAIMS-** with the help of sour, aqueous solutions on basis of aluminophosphate and/or magnesium phosphate and/or polykondensierter phosphoric acid and simultaneous application cathodic rivers corrosionprotection sections separate (JP-A-compromises 77/047 537, JP-A-75/1

BEST AVAILABLE COPY

61,429 and JP-A-89/2 19,193) furthermore can with the help of sour Phosphatierungsbae-which, which phosphoric acid, ions contain manganese-and copper -, under simultaneous application kathodi-shear rivers on metal surfaces phosphate coatings with high abrasion resistance to be produced (JP-A-87/2 60,073). The JP-A-85/2 11,080 concern a procedure for the production of corrosion protection sections on metal surfaces by zinc-phosphatizing solutions, under temporary application of a cathodic river. Here in particular also at the edges of the metal surfaces which can be treated a protective layer corrosion resistant is produced. A similar procedure is described in the EP-A-0171 790. Here the metal surfaces become following usual zinc-phosphatization treated aqueous solution, which zinc with a sour, -, phosphate-and chlorine-ions contain, whereby one sets a direct current at the same time on the anodically switched metal surfaces. On the other hand it is the specialist already for quite some time well-known that high nickel portions lead in phosphate coatings to a particularly good corrosion protection. In this connection however also is-it known that for the achievement of high nickel portions in phosphate coatings also high nickel portions are necessary in the phosphatizing solutions which can be used. This causes higher law costs on the one hand due to the high nickel price. On the other hand larger quantities toxic nickels must-connections from the consumed phosphatizing solutions entsorgt become,since normally only about 2% of nickel from the phosphatizing solutions are built into the phosphate coatings. So is for example from the WHERE-A-85/03 089 high nickel-zinc phosphatizing procedures well-known. Here

#### NO-DESCRIPTORS

 [proceed to checkout](#)

Nerac, Inc. One Technology Drive . Tolland, CT  
Phone (860) 872-7000 Fax (860) 875-1749

©1995-2003 All Rights Reserved . [Privacy Statement](#) . [Report a Problem](#)



(21) Aktenzeichen: P 41 11 186.9  
 (22) Anmeldetag: 6. 4. 91  
 (43) Offenlegungstag: 8. 10. 92

## (71) Anmelder:

Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

## (72) Erfinder:

Seidel, Reinhard, Dr., 4019 Monheim, DE;  
 Speckmann, Horst-Dieter, Dr., 4018 Langenfeld, DE;  
 Brands, Karl-Dieter, 4000 Düsseldorf, DE; Veldman,  
 Gerald, Swalmen, NL; Mady, Raschad, 5020  
 Frechen, DE

## (54) Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen, vorzugsweise von elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkten Stahlband-Oberflächen, durch Behandeln derselben im Tauchen oder Spritztauchen mit sauren, wäßrigen Phosphatierlösungen, wobei man gleichzeitig die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom behandelt.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man a) mit Phosphatierlösungen arbeitet, die die folgenden Komponenten enthalten:

$Zn^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l,

$PO_4^{3-}$ -Anionen im Bereich von 5 bis 50 g/l,

$NO_3^-$ -Anionen im Bereich von 0,1 bis 50 g/l,

sowie

$Ni^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l,

und/oder

$Co^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l,

b) wobei man die folgenden Bedingungen einhält:

pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 1,5 bis 4,5, Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 10 bis 80°C,

Behandlungsdauer im Bereich von 1 bis 300 sec,

c) und wobei man ferner während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im Bereich von 0,01 bis 100 mA/cm<sup>2</sup> behandelt.



## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen, vorzugsweise von elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkten Stahlband-Oberflächen, durch Behandeln derselben im Tauchen oder Spritzen mit sauren, wäßrigen Lösungen, die neben Zink-, Phosphat- und Nitrat-Ionen ferner Ionen mindestens eines weiteren zweiwertigen Metalls enthalten, wobei man gleichzeitig die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom behandelt.

Die Anwendung von elektrischem Strom bei Phosphatierverfahren ist an sich bekannt. So führt eine kathodische Behandlung beispielsweise zu einer Beschleunigung des Phosphatierverfahrens (vergleiche M. H. Abbas, Finishing, Oktober 1984, Seiten 30 – 31). Auf verzinkten Stahloberflächen lassen sich mit Hilfe saurer, wäßriger Lösungen auf Basis von Aluminiumphosphat und/oder Magnesiumphosphat bzw. polykondensierter Phosphorsäure und gleichzeitiger Anwendung kathodischer Ströme Korrosionsschutzschichten abscheiden (vergleiche JP-A-77/0 47 537, JP-A-75/1 61 429 und JP-A-89/2 19 193) Ferner können mit Hilfe saurer Phosphatierungsbäder, welche Phosphorsäure, Mangan- und Kupfer-Ionen enthalten, unter gleichzeitiger Anwendung kathodischer Ströme auf Metalloberflächen Phosphatschichten mit hoher Abriebfestigkeit erzeugt werden (JP-A-87/2 60 073). Die JP-A-85/2 11 080 betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Korrosionsschutzschichten auf Metalloberflächen mit Hilfe von Zink-Phosphatierlösungen, unter zeitweiliger Anwendung eines kathodischen Stromes. Hierbei wird insbesondere auch an den Kanten der zu behandelnden Metalloberflächen eine korrosionsbeständige Schutzschicht erzeugt. Ein ähnliches Verfahren wird in der EP-A-01 71 790 beschrieben. Hierbei werden die Metalloberflächen im Anschluß an eine übliche Zink-Phosphatierung mit einer sauren, wäßrigen Lösung behandelt, die Zink-, Phosphat- und Chlor-Ionen enthält, wobei man an die anodisch geschalteten Metalloberflächen gleichzeitig einen Gleichstrom anlegt.

Andererseits ist es dem Fachmann bereits seit geraumer Zeit bekannt, daß hohe Nickelanteile in Phosphatschichten zu einem besonders guten Korrosionsschutz führen. In diesem Zusammenhang ist jedoch auch bekannt, daß zur Erzielung hoher Nickelanteile in Phosphatschichten gleichfalls hohe Nickelanteile in den zu verwendenden Phosphatierlösungen erforderlich sind. Dies bedingt zum einen höhere Verfahrenskosten aufgrund des hohen Nickelpreises. Zum anderen müssen größere Mengen toxischer Nickel-Verbindungen aus den verbrauchten Phosphatierlösungen entsorgt werden, da in der Regel nur etwa 2% des Nickels aus den Phosphatierlösungen in die Phosphatschichten eingebaut werden. So ist beispielsweise aus der WO-A-85/03 089 ein Hochnickel-Zinkphosphatierverfahren bekannt. Hierbei werden außerordentlich hohe Nickel-Konzentrationen zur Phosphatierung eingesetzt. Es wird allgemein darauf hingewiesen, daß ein Teil des Nickels prinzipiell durch eine Reihe einwertiger oder zweiwertiger Kationen ersetzt werden kann. Diese sind beispielsweise ausgewählt aus Cobalt, Mangan und Magnesium. Weiterhin wird ausgeführt, daß der Nickel-Gehalt der einzusetzenden Lösung wenigstens 1,0 g/l betragen muß. Das einzusetzende Verhältnis zwischen geringem Zink- und hohem Nickelgehalt ist ein wesentlicher Bestandteil der technischen Lehre.

Demgegenüber ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen bereitzustellen, bei welchem die Einbaurate von Nickel und/oder Kobalt in den ausgebildeten Phosphatüberzügen wesentlich gesteigert werden kann, obgleich in den verwendeten Phosphatierbädern nur vergleichsweise geringe Konzentrationen an Nickel- und/oder Kobalt-Kationen vorliegen.

Dementsprechend betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Phosphatieren von Metalloberflächen, vorzugsweise von elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkten Stahlband-Oberflächen, durch Behandeln derselben im Tauchen oder Spritzen mit sauren, wäßrigen Lösungen, die neben Zink-, Phosphat- und Nitrat-Ionen ferner Ionen mindestens eines weiteren zweiwertigen Metalls enthalten, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) mit Phosphatierlösungen arbeitet, die die folgenden Komponenten enthalten:

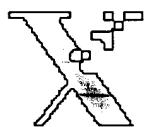
Zn<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l,  
PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Anionen im Bereich von 5 bis 50 g/l,  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anionen im Bereich von 0,1 bis 50 g/l, sowie  
Ni<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l, und/oder  
Co<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l, und/oder

b) wobei man die folgenden Bedingungen einhält: pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 1,5 bis 4,5, Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 10 bis 80°C, Behandlungsdauer im Bereich von 1 bis 300 Sekunden,

c) und wobei man ferner während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im Bereich von 0,01 bis 100 mA/cm<sup>2</sup> behandelt.

Überraschenderweise wurde nämlich festgestellt, daß durch das Anlegen eines kathodischen Gleichstroms an das Werkstück während der Phosphatierung die Einbaurate von Nickel und/oder Kobalt in die Phosphatschichten wesentlich gesteigert werden kann, so daß auch bei vergleichsweise geringeren Konzentrationen an Nickel- und/oder Kobalt-Kationen in der Phosphatierlösung ähnlich hohe Gehalte in den Phosphatschichten erzielt werden können, wie es bislang nur mit den bekannten Verfahren des Standes der Technik möglich war, bei denen die Phosphatierlösungen vergleichsweise hohe Konzentrationen an Nickel- und/oder Kobalt-Kationen aufweisen. Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist darin zu sehen, daß die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erzielten Phosphatschichten einen deutlich verbesserten Korrosionsschutz aufweisen.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es von wesentlicher Bedeutung, daß man bei der Durchführung des Phosphatierverfahrens sämtliche der vorstehend aufgeführten Parameter einhält. Mit anderen Worten heißt



dies, daß die kathodische Gleichstrombehandlung der Werkstücke während der Phosphatierung nur in entsprechenden, speziellen Phosphatierlösungen, die entweder Nickel oder Kobalt oder aber beide Kationen gemeinsam enthalten, — wie sie vorstehend im einzelnen definiert sind — zu dem erwünschten Ziel führt.

Wenn im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung von Metalloberflächen die Rede ist, so werden darunter Werkstoff-Oberflächen aus Eisen, Stahl, Zink, Aluminium sowie Legierungen des Zinks oder des Aluminiums verstanden. Als Beispiele für Aluminium-Oberflächen und deren Legierungen seien Reinaluminium-, AlMg- und AlMgSi-Werkstoffe genannt. Als Legierungsbestandteile des Zinks sei beispielhaft Eisen, Nickel oder Kobalt angeführt. Unter dem Begriff Stahl wird un- bis niedrig-legierter Stahl verstanden, wie er beispielsweise in Form von Blechen für den Karosseriebau Verwendung findet. Auch legierungsbeschichtete Stähle, die beispielsweise mit Zink-/Nickel-Legierungen oberflächenvergütet sind, zählen hierzu. Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zum Phosphatieren von elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkten Stahlband-Oberflächen. Die Verwendung von verzinktem Stahl, speziell elektrolytisch verzinktem Stahl in Bandform, hat in den letzten Jahren sehr an Bedeutung gewonnen. Hierbei umfaßt der Begriff "verzinkter Stahl" sowohl Verzinkungen durch elektrolytische Abscheidung als auch durch Schmelztauch-Applikation und bezieht sich generell auf sogenannte "Reinzinkschichten" als auch auf bekannte Zinklegierungen, insbesondere Zink/Nickel-Legierungen.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt vorzugsweise im sogenannten Tauchverfahren; generell ist es jedoch auch möglich, die erfindungsgemäßen Phosphatierlösungen durch Spritztauchen auf die Substratoberflächen aufzubringen. Die zu behandelnden Werkstücke werden für die Phosphatierbehandlung kathodisch geschaltet, wobei als Gegenelektrode vorzugsweise eine Elektrode aus Edelstahl Verwendung findet. Generell kann auch ein Metallbehälter des Phosphatierbades als Gegenelektrode dienen, ferner kommen auch Graphit-Elektroden oder prinzipiell alle aus dem einschlägigen Stand der Technik bekannten Elektroden-Materialien als Gegenelektrode in Frage.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden unter dem Begriff "Gleichstrom" nicht nur "reine" Gleichströme verstanden, sondern vielmehr auch praktisch gleichartige Ströme, beispielsweise solche, die durch Vollweggleichrichtung eines Einphasenwechselstroms oder durch Gleichrichtung eines Dreiphasenwechselstroms erzeugt werden können. Auch sogenannte pulsierende Gleichströme und zerhackte Gleichströme sind im Sinne der Erfindung anwendbar. Von Bedeutung im Sinne der Erfindung ist lediglich die Stromdichte des Gleichstroms, welche in dem vorstehend definierten Bereich liegen soll. Auf die Angabe von geeigneten Spannungswerten für den Gleichstrom, der im Sinne der vorliegenden Erfindung Verwendung finden soll, wird bewußt verzichtet, da unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Leitfähigkeiten der Phosphatierbäder einerseits und der geometrischen Anordnung der Elektroden andererseits ein unterschiedlicher Zusammenhang zwischen Strom und Spannung bestehen kann. Darüber hinaus sind für den Bildungsmechanismus der Phosphatierschichten Konzentrationsgradienten entscheidend, welche durch die Stromdichte und nicht durch die Badspannung bestimmt werden. Der Fachmann wird im Einzelfall für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens anhand der angegebenen Werte für die Stromdichte geeignete Spannungswerte auswählen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung arbeitet man mit Phosphatierlösungen, die die folgenden Komponenten enthalten:

$Zn^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l,  
 $PO_4^{3-}$ -Anionen im Bereich von 10 bis 20 g/l,  
 $NO_3^-$ -Anionen im Bereich von 1 bis 30 g/l, sowie  
 $Ni^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l, und/oder  
 $Co^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens hält man bei der Phosphatierbehandlung der Werkstücke die folgenden Bedingungen ein: pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 2 bis 3, Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 40 bis 70°C, Behandlungsdauer im Bereich von 2 bis 10 Sekunden.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es ferner bevorzugt, daß man während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im Bereich von 1 bis 50 mA/cm<sup>2</sup> behandelt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Phosphatierbäder ferner zusätzlich Mangan- und/oder Magnesium-Kationen enthalten. Der Einbau dieser Kationen in die Phosphatierschicht wird zwar durch die erfindungsgemäße Anwendung des Gleichstromes nicht wesentlich gefördert, jedoch auch in keiner Weise gestört.

In diesem Sinne ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich  $Mn^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l, vorzugsweise von 0,5 bis 2 g/l, enthalten. In gleicher Weise ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich  $Mg^{2+}$ -Kationen im Bereich von 0,01 bis 2 g/l, vorzugsweise von 0,1 bis 1 g/l, enthalten. Die zusätzliche Verwendung von Mangan- und/oder Magnesium-Kationen in den erfindungsgemäßen Phosphatierbädern bedingt eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit der hiermit erzielten Phosphatierschichten.

Im Falle der Phosphatierung von Aluminiumoberflächen oder dessen Legierungen mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens führt der Einsatz von Fluoridionen zu einem gleichmäßigeren Deckungsgrad der Phosphatierschichten auf dem Aluminium. In diesem Sinne ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich einfache oder komplexe Fluorid-Anionen im Bereich von 0,1 bis 50 g/l, vorzugsweise von 0,2 bis 2 g/l, enthalten. Bei der Phosphatierung von Oberflächen von Stahl oder Zink bzw. verzinktem Stahlband ist die Anwesenheit von Fluorid-Anionen nicht erforderlich, jedoch stört die Anwesenheit von Fluorid-Anionen das erfindungsgemäße Phosphatier-Verfahren auch in diesen Fällen nicht. Die Fluorid-Anionen

können erfindungsgemäß auch in Form komplexer Fluorverbindungen, beispielsweise Tetrafluorborat oder Hexafluorosilicat, eingesetzt werden.

Wie bereits ausgeführt, ist für die optimale Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Einhaltung aller vorstehend genannten Parameter von wesentlicher Bedeutung. Hierzu zählt unter anderem der angegebene Bereich des einzuhaltenden pH-Wertes. Sollte der pH-Wert des Phosphatierbades nicht im angegebenen Bereich liegen, so ist es erforderlich, das Phosphatierbad auf pH-Werte im angegebenen Bereich durch Zugabe von Säure, beispielsweise Phosphorsäure, oder aber durch Zugabe einer Lauge, beispielsweise Natronlauge, einzustellen. Sofern in den nachstehenden Beispielen Werte zum Gehalt der Phosphatierlösungen an freier Säure bzw. an Gesamtsäure angeführt sind, so wurden diese in der in der Literatur beschriebenen Art und Weise ermittelt. Die sogenannte Punktzahl an freier Säure wird dementsprechend definiert als die Anzahl ml von 0,1 N NaOH, die zur Titration von 10 ml Badlösung gegen Dimethylgelb, Methylorange oder Bromphenolblau erforderlich ist. Die Punktzahl der Gesamtsäure ergibt sich hiernach als die Anzahl ml von 0,1 N NaOH, die bei der Titration von 10 ml Badlösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator bis zur ersten Rosafärbung erforderlich ist. Die erfindungsgemäßen Phosphatierlösungen weisen in der Regel Punktzahlen an freier Säure im Bereich von 0,5 bis 3 und an Gesamtsäure im Bereich von 15 bis 20 auf.

Die Herstellung der Phosphatierungsbäder zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt im allgemeinen in der üblichen Weise, die dem Fachmann an sich bekannt ist. Als Ausgangsprodukte zur Herstellung des Phosphatierungsbades kommen beispielsweise die folgenden Verbindungen in Betracht: Zink: in Form von Zinkoxid oder Zinknitrat; Nickel: in Form von Nickelnitrat oder Nickelcarbonat; Kobalt: in Form von Kobaltnitrat; Mangan: in Form von Mangancarbonat; Magnesium: in Form von Magnesiumnitrat, Magnesium-oxid, Magnesiumhydroxid oder Magnesiumhydroxycarbonat; Phosphat: vorzugsweise in Form von Phosphorsäure; Nitrat: in Form der vorstehend genannten Salze, gegebenenfalls auch in Form des Natriumsalzes. Die gegebenenfalls im Bad zu verwendenden Fluoridionen werden bevorzugt in Form von Natriumfluorid oder in Form der vorstehend genannten komplexen Verbindungen eingesetzt. Die vorstehend genannten Verbindungen werden — in den für die Erfindung wesentlichen Konzentrationsbereichen — in Wasser aufgelöst; anschließend wird, wie gleichfalls vorstehend bereits gesagt, der pH-Wert der Phosphatierungslösungen auf den gewünschten Wert eingestellt.

Vor der eigentlichen Phosphatierungsbehandlung muß die zu behandelnde Metalloberfläche vollständig wasserbenetzbar sein. Hierzu ist es im allgemeinen erforderlich, die zu behandelnden Metalloberflächen nach an sich bekannten und im Stand der Technik hinreichend beschriebenen Verfahren zu reinigen und zu entfetten. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es ferner bevorzugt, nach einer Spülung der gereinigten und entfetteten Werkstücke mit Wasser, vorzugsweise mit vollentsalztem Wasser, die zu phosphatierenden Werkstücke einer an sich bekannten Aktivierungs-Vorbehandlung zu unterwerfen. Insbesondere werden hierzu titanhaltige Aktivierungslösungen eingesetzt, wie sie beispielsweise in DE-A-20 38 105 oder DE-A-20 43 085 beschrieben werden. Demgemäß werden die anschließend zu phosphatierenden Metalloberflächen mit Lösungen behandelt, die als Aktivierungsmittel im wesentlichen Titansalze und Natriumphosphat, gegebenenfalls zusammen mit organischen Komponenten, beispielsweise Alkylphosphonaten oder Polycarbonsäuren, enthalten. Als Titankomponente kommen bevorzugt lösliche Verbindungen des Titans, wie Kaliumtitanfluorid und insbesondere Titanysulfat, in Frage. Als Natriumphosphat kommt im allgemeinen Dinatriumorthophosphat zum Einsatz. Titanhaltige Verbindungen und Natriumphosphat werden in solchen Mengenverhältnissen verwendet, daß der Titangehalt mindestens 0,005 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gewicht der titanhaltigen Verbindung und des Natriumphosphats.

Im Anschluß an diese Aktivierungsbehandlung erfolgt dann das eigentliche Phosphatierverfahren; die phosphatierten Metalloberflächen werden dann nachfolgend erneut mit Wasser, wiederum bevorzugt mit vollentsalztem Wasser, gespült. Im bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, in einer nachfolgenden Verfahrensstufe die so erzeugten Phosphatschichten zu passivieren. Eine solche Passivierung ist immer dann sinnvoll und von Vorteil, wenn die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren phosphatierten Metalloberflächen anschließend lackiert oder auf andere Weise mit organischen Materialien beschichtet werden. Wie dem Fachmann hinreichend bekannt ist, kann eine derartige Passivierungsbehandlung beispielsweise mit verdünnter Chromsäure oder Mischungen von Chrom und Phosphorsäure erfolgen. Die Konzentration der Chromsäure liegt dabei im allgemeinen zwischen 0,01 und 1 g/l. Eine Alternative hierzu stellt eine Passivierungsbehandlung mit chromfreien Produkten dar, wie sie beispielsweise in DE-A-31 46 265 oder DE-A-40 31 817 beschrieben ist. Sofern jedoch die phosphatierten Substrate anschließend zunächst einem mechanischen Verformungsprozeß unterworfen und nachfolgend erneut phosphatiert werden, wie dies zum Beispiel beim Karosseriebau in Frage kommt, so sollte eine Passivierungsbehandlung unterbleiben.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugten Phosphatierschichten sind auf allen Gebieten, auf denen Phosphatüberzüge angewendet werden, gut einsetzbar. Ein besonders vorteilhafter Anwendungsfall liegt in der Vorbereitung der Metalloberflächen für die Lackierung, beispielsweise durch Spritzlackierung oder Elektrotauchlackierung, oder für die Beschichtung mit organischen Folien.

Die nachfolgenden Beispiele schildern die erfindungsgemäße Arbeitsweise.

### Beispiele

In der nachstehenden Tabelle 1 sind für die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 9 sowie für die Vergleichsbeispiele 1 bis 3 die Zusammensetzungen der verwendeten Phosphatierbäder einschließlich der jeweiligen pH-Werte sowie der Werte des Gehaltes an freier Säure und Gesamtsäure angegeben.

Bei den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 8 wurde jeweils an die Prüfbleche — während der gesamten Tauchbehandlung derselben in den jeweiligen Phosphatierbädern — ein kathodischer Gleichstrom mit einer

Stromdichte von  $10 \text{ mA/cm}^2$  angelegt; beim erfindungsgemäßen Beispiel 9 betrug die Stromdichte  $2 \text{ mA/cm}^2$ .  
Als Gegenelektrode diente in allen Fällen eine Elektrode aus Edelstahl.

Demgegenüber wurde bei den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 die Phosphatierung ohne eine derartige Gleichstrombehandlung durchgeführt. Die zu den Vergleichsbeispielen 1 und 3 eingesetzten Phosphatierbäder enthielten die im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung relevanten Kationen des Nickels und Kobalts in wesentlich höheren Mengen als die erfindungsgemäßen Beispiele. Die Zusammensetzung des Phosphatierbades im Vergleichsbeispiel 2 entsprach dem in der Praxis heute üblicherweise eingesetzten "Trikation-Verfahren", das heißt das Phosphatierbad enthielt Zn, Ni und Mn.

Als Prüfbleche wurden — für alle Beispiele und Vergleichsbeispiele — elektrolytisch verzinkte Stahlbleche (Abmessungen:  $10 \text{ cm} \times 20 \text{ cm} \times 0,7 \text{ cm}$ ; beidseitige Zinkauflage in einer Stärke von  $7,5 \mu\text{m}$ ) der Fa. Thyssen AG, Düsseldorf, eingesetzt. Die zu den jeweiligen Beispielen und Vergleichsbeispielen eingesetzten Prüfbleche wurden — bis auf die vorstehend erörterte Behandlung mit Gleichstrom — ansonsten in gleicher Weise gemäß den nachfolgend beschriebenen Verfahrensschritten behandelt:

- 1) Chemisches Reinigen und Entfetten unter Verwendung eines tensid- und phosphathaltigen alkalischen Reinigungsmittels (Ridoline® C 1250 E, Fa. Henkel KGaA) in einer Konzentration von 2 Gew.-% in wässriger Lösung, im Spritzverfahren bei ca.  $60^\circ\text{C}$  im Verlauf von 3 Minuten. 15
- 2) Spülen mit vollentsalztem Wasser bei Raumtemperatur im Verlauf von 30 Sekunden.
- 3) Aktivieren unter Verwendung eines titansalzhaltigen, wässrigen Aktivierungsmittels (Fixodine® 950, Fa. Henkel KGaA) in einer Konzentration von 0,3 Gew.-%, im Spritzverfahren bei Raumtemperatur im Verlauf von 5 Sekunden. 20
- 4) Phosphatieren im Tauchverfahren in den jeweiligen Phosphatierbädern gemäß Tabelle 1 bei  $60^\circ\text{C}$  im Verlauf von 5 Sekunden.
- 5) Spülen mit vollentsalztem Wasser bei Raumtemperatur im Verlauf von 30 Sekunden.
- 6) Trocknen bei  $80^\circ\text{C}$  Objekttemperatur im Verlauf von 10 Minuten. 25

Nach dem Trocknen wurden die jeweiligen Prüfbleche mit einem kathodischen Elektrotauchlack auf Epoxidbasis (Aqualux® K, Fa. ICI, Hilden) beschichtet. Die Trockenfilmdicke betrug  $18 \pm 2 \mu\text{m}$ .

Anschließend erfolgte die Ermittlung des Korrosionsschutzes der jeweiligen Phosphatierschichten durch Bestimmung der Lackunterwanderung gemäß einem kathodischen Polarisationstest. Dazu wurden die jeweiligen Prüfbleche mit einem Einzelschnitt gemäß DIN 53 167 versehen und anschließend in eine 10 gew.-%ige wässrige  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung bei einem Stromfluß von  $0,75 \text{ A}$  und einer Polarisationszeit von 40 Stunden eingetaucht. Die Auswertung der Lackunterwanderung erfolgte gemäß DIN 53 167 (siehe Tabelle 2, a).

Außerdem wurde der mit den jeweiligen Phosphatierschichten erzielte Korrosionsschutz im Wechselklimatest nach VDA 621 415 überprüft. Hierzu wurden wiederum jeweils phosphatierte und lackierte Prüfbleche mit einem Einzelschnitt gemäß DIN 53 167 versehen und anschließend dem Wechselklimatest über eine Zeitdauer von 10 Wochen (= 10 Zyklen) unterworfen. Der einwöchige Zyklus verlief hierbei in der folgenden Weise:

1. Tag: Salzsprühtest gemäß DIN 50 021 über 24 Stunden;
2. bis 5. Tag: Kondenswasser-Wechselklima gemäß DIN 50 017 KFW;
6. bis 7. Tag: Lagerung bei Raumtemperatur gemäß DIN 50 014. 40

Die Auswertung der Lackunterwanderung erfolgte wiederum gemäß DIN 53 167 (siehe Tabelle 2, b).

Ferner wurden die Phosphatierschichten auf den jeweiligen Testblechen zur Bestimmung ihrer Zusammensetzung mit Chromsäure abgelöst und durch ICP-Spektroskopie analysiert.

Die bei den vorstehenden Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Tabelle 1

## Zusammensetzung der Phosphatierbäder

5	Beispiel Nr.	Zn <sup>2+</sup> jeweils in [g/l]	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	pH	f.S. Punkte	G.S. Punkte
10	1	1,6	1	—	—	—	2,1	12,3	2,5	2,2	19
	2	1,6	1	1	—	—	4,2	12,3	2,8	1,3	18
	3	1,6	1	—	1	—	4,4	12,3	2,5	2,2	20
	4	1,6	—	1	1	—	4,4	12,3	2,8	1,3	19
	5	1,6	1	1	1	—	6,5	12,3	2,5	2,2	20
	6	1,6	1	—	—	—	2,1	10,7	3,0	0,9	18
15	7	1,6	—	1	—	—	2,1	10,7	2,5	2,2	19
	8	1,6	—	1	—	—	2,1	10,7	3,0	0,6	17
	9	1,6	1	—	—	0,1	3,0	12,3	2,3	2,9	20
	Vgl. 1	0,6	5,1	—	—	—	10,2	16,0	3,5	1,6	35
20	Vgl. 2	0,6	0,9	—	1	—	1,8	11,5	3,5	1,2	22
	Vgl. 3	0,6	—	5,1	—	—	10,2	16,0	3,5	1,8	34

Vgl. = Vergleichsbeispiel; f.S. = freie Säure; G.S. = Gesamtsäure

25

Tabelle 2

## Gehalt an Ni, Co, Mn oder Mg in den Phosphatierschichten und Korrosionstestergebnisse

30	Beispiel Nr.	Ni jeweils in Atom-%	Co	Mn	Mg	Lackunterwanderung [mm] a	b
35	1	5	—	—	—	8	1,4
	2	4	7	—	—	7	1,4
	3	6	— <sup>*)</sup>	—	—	4	1,2
	4	—	6	9	—	3	1,2
	5	4	3	8	—	5	1,0
40	6	12	—	—	—	4	0,7
	7	—	6	—	—	9	1,6
	8	—	11	—	—	4	1,1
	9	3	—	—	5	5	0,9
	Vgl. 1	12	—	—	—	6	1,2
45	Vgl. 2	2	—	11	—	8	2,1
	Vgl. 3	—	13	—	—	6	1,4

\*) Mn in der Schicht nicht nachweisbar

a) kathodischer Polarisationstest

b) Wechselklimatest

50

Ein Vergleich der Werte in Tabelle 1 — bezüglich der Zusammensetzung der jeweiligen Phosphatierbäder — mit denen der Werte in Tabelle 2 — bezüglich des Gehaltes der im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung relevanten Kationen in den Phosphatierschichten, insbesondere Ni und Co — zeigt, daß aufgrund der erfundungsgemäßen Verfahrensweise mit geringeren Kationen-Konzentrationen in den Phosphatierbädern vergleichsweise hohe Gehalte dieser Kationen in den gebildeten Phosphatierschichten erzielt werden können. Dies führt — in vergleichbaren Fällen der erfundungsgemäßen Beispiele mit den Vergleichsbeispielen — zu einem deutlich verbesserten Korrosionsschutz; vergleiche hierzu Beispiel 6 mit Vergleichsbeispiel 1, Beispiel 3 mit Vergleichsbeispiel 2 und Beispiel 8 mit Vergleichsbeispiel 3.

60

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Phosphatieren von Metallocberflächen, vorzugsweise von elektrolytisch- oder schmelztauchverzinkten Stahlband-Oberflächen, durch Behandeln derselben im Tauchen oder Spritztauchen mit sauren, wäßrigen Lösungen, die neben Zink-, Phosphat- und Nitrat-Ionen ferner Ionen mindestens eines weiteren zweiwertigen Metalls enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - a) mit Phosphatierlösungen arbeitet, die die folgenden Komponenten enthalten: Zn<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Anionen im Bereich von 5 bis 50 g/l,

**NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anionen im Bereich von 0,1 bis 50 g/l, sowie  
Ni<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l, und/oder  
Co<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l,**

b) wobei man die folgenden Bedingungen einhält: pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 1,5 bis 4,5, Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 10 bis 80°C, Behandlungsdauer im Bereich von 1 bis 300 sec, 5

c) und wobei man ferner während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im Bereich von 0,01 bis 100 mA/cm<sup>2</sup> behandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die die folgenden Komponenten enthalten: 10

Zn<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l,  
PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-Anionen im Bereich von 10 bis 20 g/l,  
NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anionen im Bereich von 1 bis 30 g/l, sowie  
Ni<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l und/oder  
Co<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,5 bis 2 g/l. 15

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Phosphatierbehandlung der Werkstücke die folgenden Bedingungen einhält:

pH-Wert der Phosphatierlösungen im Bereich von 2 bis 3,  
Temperatur der Phosphatierlösungen im Bereich von 40 bis 70°C,  
Behandlungsdauer im Bereich von 2 bis 10 sec. 20

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man während der Phosphatierung die Werkstücke kathodisch mit einem Gleichstrom einer Dichte im Bereich von 1 bis 50 mA/cm<sup>2</sup> behandelt. 25

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich Mn<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l, vorzugsweise von 0,5 bis 2 g/l, enthalten. 30

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich Mg<sup>2+</sup>-Kationen im Bereich von 0,01 bis 2 g/l, vorzugsweise von 0,1 bis 1 g/l, enthalten. 35

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man mit Phosphatierlösungen arbeitet, die zusätzlich einfache oder komplexe Fluorid-Anionen im Bereich von 0,1 bis 50 g/l, vorzugsweise von 0,2 bis 2 g/l, enthalten.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die zu phosphatisierenden Werkstücke zuvor einer an sich bekannten Aktivierungs-Vorbehandlung, insbesondere mit titanhaltigen Aktivierungslösungen, unterwirft. 40

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 als Vorbehandlung für eine nachfolgende Lackierung oder Beschichtung. 45

50

55

60

65



— Leerseite —

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**